

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-026716

(43)Date of publication of application : 29.01.1990

(51)Int.Cl.

B29C 43/22
B29B 15/10
// B29K103:00
B29L 7:00

(21)Application number : 63-179353

(71)Applicant : TADAMI YOSHIHIKO

(22)Date of filing : 18.07.1988

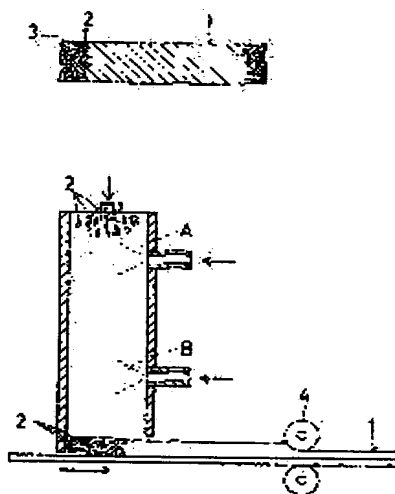
(72)Inventor : TADAMI YOSHIHIKO

(54) PREPARATION OF SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To mix uniformly a base and an adhesive to obtain wholly a uniform product and to attempt to reduce the amt. of the adhesive to be used and to ensure permeability by using the adhesive consisting of a combination of a liq. and a powder, scattering at first the liq. to the base being scattered and stirred to adhere the liq. thereon, scattering then the powder thereon to adhere it thereon and heating and pressing this base to mold a sheet.

CONSTITUTION: To mold a sheet, a base 2 is kept under a scattered and stirring condition and liq. A which is one of the constituting materials of an adhesive is at first scattered on the base 2. To the scattered and stirred base 2 to which a moisture is given by scattering the liq. A, a powder B which is another constituting material of the adhesive is then scattered. The powder B is here and there adhered on the surface of the base 2 to which a moisture is given. The base 2 to which constituting materials of the adhesive are thus adhered is laminated to a specified thickness and pressed and heated under a proper pressure and temp. to mold a sheet. When the laminated base 2 is pressed and heated, the powder 8 of the adhesive is melted and then cured to adhere and bind the base 2 together to form a sheet 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-26716

⑬ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)2月5日

C 08 G 59/14
C 08 L 63/00

NHB
NJQ

8416-4J
8416-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全14頁)

⑮ 発明の名称 変性エポキシ組成物の製造方法

⑯ 特 願 平1-161837

⑰ 出 願 平1(1989)6月23日

⑱ 発 明 者 岩 永 伸 一 郎 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑱ 発 明 者 佐 藤 穂 積 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑱ 発 明 者 松 永 龍 昭 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑱ 発 明 者 宮 村 敏 男 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑲ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
⑳ 代 理 人 弁理士 中居 雄三

明 細 書

1. 発明の名称

変性エポキシ組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) (i) 部分架橋ゴム状ランダム共重合体
(成分(a))のラテックスを凝固して残存揮発
分が5~60重量%の共重合体凝固物を得、

(ii) 該共重合体凝固物をエポキシ基を有する
化合物(成分(b))に配合、分散し、

(iii) 次いで、上記残存揮発分を除去すること
を特徴とする上記成分(a)、(b)を含有し、
成分(a)が成分(b)中に粒子状に均一に分散
された変性エポキシ組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、変性エポキシ組成物の製造方法に関
し、詳しくは接着強度、耐衝撃性、耐熱性などに
優れ、接着剤、コーティング剤、封止剤、その他
各種成形材料などに適した変性エポキシ組成物の
製造方法に関する。

(従来の技術)

一般に、エポキシ樹脂は、硬化収縮が小さく、
寸法安定性に優れ、機械的強度が強く、絶縁物と
しての電気特性が優れ、さらに耐熱性、耐水性、
耐薬品性などの多くの点で優れ、特に接着剤、コ
ーティング剤などとして用いた場合、金属、磁器、
コンクリートなどに対する接着力、密着力および
機械的強度が強く、剪断強度、引張強度などに優
れるという特徴を有している。しかしながら、エ
ポキシ樹脂は可撓性が不十分なため、接着剤、コ
ーティング剤などとして用いる場合には、剥離強
度や衝撃強度が非常に低く、亀裂、剝離などが発
生し易いという問題を有する。また、エポキシ樹
脂を成形材料として用いる場合には、成形品が脆
く、各種衝撃などにより破壊され易いという問題
を有する。

上記問題を解決する方法の一つとして、分子中
にエポキシ樹脂と反応し得る官能基を有する液状
のアクリロニトリル-ブタジエンゴムなどをエポ
キシ樹脂に混合することが提案されている(例え

ば、Clayton A. May, Epoxy Resins, Marcel Dekker Inc. (1988))。また、特開昭58-83014、同59-138254号公報には、エポキシ樹脂中でアクリレートとアクリル酸などのエポキシ樹脂と反応しうる官能基含有モノマーの重合を行い (in situ 重合)、ゴム状粒子をエポキシ樹脂中に分散させることが提案されている。

しかしながら、上記液状のアクリロニトリル-ブタジエンゴムなどをエポキシ樹脂に混合する方法では、該液状のゴム粒子の分散がエポキシ樹脂の種類や硬化条件に左右され、再現性のよい物性が得られない、変性エポキシ樹脂の安定性が劣るなどの問題があった。また、液状のゴムはエポキシ樹脂と相溶する必要があるため、変性に使用できる液状のゴムはほぼアクリロニトリル-ブタジエンゴムに限られ、種々の特性を持ったゴムを変性に用いることができず、また変性エポキシ樹脂の極度の粘度上昇を避けることができないなどの問題があった。

また、上記特開昭58-83014、同59-

138254号公報に記載の方法においては、分散されたゴム状粒子自体がエポキシ樹脂と相溶性を持つことから、ゴム状粒子の凝集、凝固などの問題、および分散系の極度の粘度上昇の問題を感じることができない。

このように、エポキシ樹脂をゴムで変性する従来の方法では、エポキシ樹脂と相溶性を有するゴムのみが使用され、相溶性を持たないゴム、なかでも特に固形ゴムは変性に使用できないのが現状であった。

このような事情に鑑み、本特許出願人は、上記のような従来のゴム状粒子を分散させたエポキシ樹脂が有している問題を克服し、エポキシ樹脂の種類や硬化条件に左右されることなく、エポキシ樹脂と相溶性を持たないゴム状粒子が安定に分散され、接着性、耐衝撃性、耐熱性に優れ、更にはアルカリ金属、塩素イオンなどのイオン性不純物を実質的に含まないゴム状粒子を分散し、耐衝撃性に優れ、成形収縮性が小さく、金属腐食が小さく、更に電気絶縁性に優れ、特に半導体の封

止剤として好適な変性エポキシ組成物を提案した (特願昭63-315394)。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、上記のようなゴム状粒子がエポキシ化合物中に粒子状に極めて均一に分散された変性エポキシ組成物を効率よく製造する方法を提供することである。

本発明の他の目的は、アルカリ金属、塩素イオンなどのイオン性不純物の含量が著しく減少された変性エポキシ組成物の製造方法を提供することである。

本発明の他の目的は、接着性、耐熱性、保存安定性などが著しく改良された変性エポキシ組成物の製造方法を提供することである。

本発明の他の目的は、耐衝撃性、成形収縮性、金属腐食性、電気絶縁性などの性質が著しく改良され、特に半導体の封止剤として好適な変性エポキシ組成物の製造方法を提供することである。

本発明者らの研究によれば、部分架橋ゴム状ランダム共重合体をエポキシ化合物に配合、分散す

る際、先ず該共重合体のラテックスを凝固し、得られた共重合体凝縮物の残存揮発分を特定範囲に調整し、次いで該共重合体凝縮物をエポキシ化合物に配合、分散した後、残存揮発分を除去すれば上記目的が達成できることを知り、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明は、

(i) 部分架橋ゴム状ランダム共重合体 (成分 (a)) のラテックスを凝固して残存揮発分が5~60重量%の共重合体凝縮物を得、

(ii) 該共重合体凝縮物をエポキシ基を有する化合物 (成分 (b)) に配合、分散し、

(iii) 次いで、上記残存揮発分を除去することを特徴とする上記成分 (a)、(b) を含有し、成分 (a) が成分 (b) 中に粒子状に均一に分散された変性エポキシ組成物の製造方法に関する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられる成分 (b) のエポキシ基を有する化合物としては、変性エポキシ組成物の用

途に応じて適宜選択され、種々のものを使用することができる。例えばエピクロルヒドリンと多価アルコールまたは多価フェノールとの縮合生成物、エピクロルヒドリンとフェノールノボラック、クレゾールノボラックなどのノボラックとの縮合生成物、環状脂肪族エポキシ化合物、グリシジルエステル系エポキシ化合物、グリシジルアミン系エポキシ化合物、環式エポキシ化合物、ポリオレフィンの重合体または共重合体より誘導されるエポキシ化合物、グリシジルメタクリレートの

(共)重合によって得られるエポキシ化合物、高度不飽和脂肪酸のグリセライドより得られるエポキシ化合物、ポリアルキレンエーテル型エポキシ化合物、含炭素または含フッ素エポキシ化合物などのエポキシ当量が6000以下程度、好ましくは90~6000の化合物を挙げることができる。

成分(b)のエポキシ基を有する化合物は、必要に応じて、その硬化剤および/または硬化促進剤と組み合わせて使用することができる。この硬化剤および/または硬化促進剤は、変性エポキシ

組成物の硬化タイプ、例えば二液型、一液型、熱硬化型、光硬化型などのタイプに応じて選択され、種々のものを使用することができる。かかる硬化剤および/または硬化促進剤としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジブロピレンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン、m-キシリレンジアミンなどの脂肪族ポリアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジエチルジフェニルメタンなどの芳香族ポリアミン、ベンジジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノ

メチル)フェノール、テトラメチルグアニジン、N,N-ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、1,8-ジアザビスシクロ(5,4,0)ウンデセン、トリエタノールアミン、ピペラジン、ピロリジン、ポリアミドアミン、フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体などの第二級または第三級アミン、無水メチルナジック酸、ドデセニル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルコンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水クロレンド酸、エチレングリコール無水トリメリット酸エステル、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸などの酸無水物、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、

1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾールトリメリテート、2,4-ジアミノ-6-{2'-メチルイミダゾリル-(1')}-エチル-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-{2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')}-エチル-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-{2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')}-エチル-S-トリアジン、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールトリメリテート、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンゾイミダゾリウムクロライド、1,3-ジベンジル-2-メチルイミダゾリウムクロライドなどのイミダゾール誘導体、ジシアンジアミドまたはその誘導体、アジピン酸ジヒドラジドなどの有機酸ジヒドラジド、3-(p-クロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素などの尿

素誘導体、ポリメルカプタン系硬化剤、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂などのメチロール基含有化合物、ポリイソシアネート、さらに紫外線硬化触媒である芳香族ジアゾニウム塩、スルホニウム塩などを使用することができる。

上記のような硬化剤を使用する場合、その使用量は通常、これらの硬化剤が有する活性水素基が、成分(b)のエポキシ化合物が有するエポキシ基とほぼ等量となる量である。また、エポキシ基を有する化合物の硬化促進剤は、その種類、硬化条件などに応じ適正量が使用される。

次に、成分(a)としての部分架橋ゴム状ランダム共重合体(以下、単に「共重合体(a)」という)について説明する。

共重合体(a)は部分架橋化されていることが必要であり、この目的のために架橋性モノマー(以下、「モノマー(I)」という)が共重合体(a)の必須成分として共重合される。なお、部分架橋化の程度はゲル含量によって表示することができるが、後記するようにゲル含量が20重量%未満

の成分(b)への分散性が不十分となって、本発明の目的を達成することができない。

共重合体の他の成分は、モノマー(I)と共重合可能なものであれば特に制限はなく、目的とする物性に応じて適宜選択することができる。例えば、次のようなモノマーを挙げることができる(以下、これらモノマーを「モノマー(II)」と総称する)。

共役ジエン：ブタジエン、ジメチルブタジエン、イソブレン、クロロブレンおよびこれらの誘導体。

(メタ)アクリル酸エステル：(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、グリコールのジグリシジルエーテルなどと(メタ)アクリル酸、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートなどとの反応によって得られるエポキシ(メ

タ)アクリレート、(メタ)アクリレートとポリイソシアネートとの反応によって得られるウレタン(メタ)アクリレート。

前記以外の不飽和炭化水素：エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、1-ペンテンなどのオレフィン、スチレン、メチルスチレンなどの芳香族ビニル。

これらモノマーは単独でもあるいは2種以上組み合わせで使用することができる。

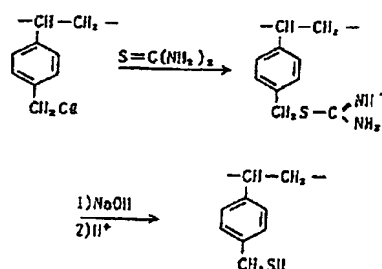
ここで、共重合体(a)中のモノマー(II)の共重合量は、通常60~99.9重量%、好ましくは75~99.5重量%である。

また、必要に応じて官能基を有する不飽和化合物(以下、これらモノマーを「モノマー(III)」と総称する)を共重合させることができる。本発明の方法によれば、このモノマー(III)を特に共重合体成分として共重合させなくても、成分(a)が成分(b)中に粒子状に均一に分散された変性エポキシ組成物を得ることができる。

モノマー(III)の有する官能基は、カルボキシル

基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、ヒドロキシル基、イソシアネート基、リン酸基およびメルカプト基から選ばれるが、成分(b)と速度の反応性を有する点から、カルボキシル基、酸無水物基およびエポキシ基が好ましい。かかるモノマー(III)の例としては、例えば官能基がカルボキシル基の場合は、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、コハク酸β-(メタ)アクリロキシエチル、マレイン酸β-(メタ)アクリロキシエチル、ヘキサヒドロフタル酸β-(メタ)アクリロキシエチルなどの不飽和酸を、官能基が酸無水物基の場合は、無水マレイン酸、無水コハク酸などの不飽和酸無水物を、官能基がエポキシ基の場合はグリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルグリシジルエーテルなどを、官能基がアミノ基の場合はジメチルアミノ(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどを、官能基がアミド基の場合は、(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミドなどを、官能基がヒドロキシル基の場合はヒドロキシ

クロステレンなどのユニットを含む共重合体に対する次のような高分子反応



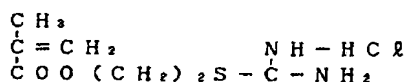
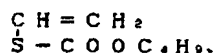
によってメルカプト基を導入することもできる。

なお、モノマー(III)の共重合体(a)中における共重合量は、好ましくは0~20重量%であり、特に好ましくは3~15重量%である。

共重合体(a)は、モノマー(I)を必須成分とし、このモノマー(I)とモノマー(II)および/またはモノマー(III)とをランダムに共重合して得られるが、ここで、モノマー(I)、(II)および(III)の組合せとしては、例えば下記(i)~(iv)を挙げることができる。

エチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどを、官能基がイソシアネート基の場合はビニルイソシアネート、イソシアネートエチル(メタ)アクリレート、p-スチリルイソシアネートなどを、官能基がリン酸基の場合は(メタ)アクリロキシエチルホスフェートなどを挙げることができる。

また、共重合体(a)中に導入される官能基は、高分子反応により目的の官能基に変換されてもよい。例えば、N-ビニルフルイミド、N-ビニルウレタンなどのユニットを含む共重合体の加水分解やニトロステレンなどのユニットを含む共重合体のニトロ基の還元によって一級アミノ基を導入したり、



などのユニットを含む共重合体の加水分解やp-

(i) モノマー(I)0.2~10重量%、モノマー(II)としてのアクリロニトリルおよび/またはスチレン13~50重量%、ブタジエンおよび/またはイソブレン40~80重量%、およびモノマー(III)0~20重量%。

(ii) モノマー(I)0.2~10重量%、モノマー(II)としてのアルキル(メタ)アクリレートおよび/またはアルコキシ(メタ)アクリレート10~99重量%、好ましくは40~99重量%および上記単量体と共重合可能な他の単量体0~80重量%、ならびにモノマー(III)0~20重量%。

(iii) モノマー(I)0.2~10重量%、モノマー(II)としてのアクリロニトリルおよび/またはスチレン5~50重量%、好ましくは15~50重量%、ブタジエンおよび/またはイソブレン2~60重量%、好ましくは20~60重量%、アルキル(メタ)アクリレートおよび/またはアルコキシ(メタ)アクリレート5~65重量%、およびモノマー(III)0~20重量%。

(iv) モノマー(I)0.2~10重量%、モノマー

(11)としてのブタジエンおよび／またはイソブレン70～98.8重量%、およびモノマー(11)0～20重量%。

また、本発明における共重合体(a)のムーニー粘度ML₁₊₁(100℃)は、通常、20～120である。

さらにまた、本発明における共重合体(a)は、ガラス転移温度(T_g)が通常0℃以下、好ましくは-20℃以下である。

本発明において、共重合体(a)は、例えば乳化重合により製造することができる。

ここで、乳化重合とは、例えば前記モノマー(1)およびモノマー(11)および必要に応じてモノマー(111)を、重合開始剤として過酸化触媒、レドックス系触媒などのラジカル重合開始剤を用い、乳化剤としてアニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性の界面活性剤のいずれかを、またはその混合系を用い、メルカプタン、ハロゲン化炭化水素などの分子量調整剤の存在下において、0～50℃で乳化重合を行い、所定の重合転化率に

ルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸、ジアルキルスルホコハク酸塩、リグニンスルホン酸塩、アルコールエトキシサルフェート、第2級アルカンスルホネート、α-オレフィンスルホン酸、タモールなどを、カチオン系界面活性剤としては、例えばアルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩などを、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー、アルキルスルフィニルアルコール、脂肪酸モノグリセリドなどを、両性界面活性剤としては、アルキルベタイン、アルキルジエチルトリアミノ酢酸などを挙げることができる。

これらの乳化剤のなかで、ノニオン系界面活性剤を用いると、ラテックス状態の共重合体(a)

達した後、N,N-ジエチルヒドロキシルアミンなどの反応停止剤を添加して重合反応を停止させ、次いで重合系の未反応モノマーを水蒸気蒸留などで除去することによって共重合体(a)のラテックスを得る方法である。

ここで、重合開始剤である過酸化触媒としては、ベンゾイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、p-メンテンハイドロパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジブチルパーオキサイド、コハク酸パーオキサイドなどの有機過酸化触媒、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化触媒を、レドックス系触媒としては、上記の過酸化触媒に還元状態にある金属、例えば1価の銅や2価の鉄またはアミン化合物を組み合わせたものを挙げることができる。

また、乳化剤のうち、アニオン系界面活性剤としては、例えば石鹼、ロート脂、乳化脂、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、オレイン酸塩、アルキルベンゼンス

を凝固させる際に金属を含む凝固剤を使用する必要がなくなるため、得られる共重合体(a)中の金属イオン含量を極めて少なくすることが可能である。なお、ノニオン系界面活性剤を用いる場合は、未反応モノマーを回収するための水蒸気蒸留を行う温度以上の高沸点を有するノニオン系界面活性剤を予め選択することが好ましい。低沸点を有するノニオン系界面活性剤を用いると水蒸気蒸留の際にラテックスが凝固する恐れがある。

また、共重合体(a)の製造において、このようなノニオン系界面活性剤を乳化重合時および／または凝固時に用いる方法としては、例えば下記(イ)、(ロ)または(ハ)の方法を採用することができる。

(イ) 乳化剤としてノニオン系界面活性剤を用いてノニオン系界面活性剤の沸点以下の温度で重合を行った後、得られたラテックスを沸点以上に加熱し、または乳化剤として用いたノニオン系界面活性剤よりも低沸点のノニオン系界面活性剤もしくは金属を含まない電解質アルコール、脂肪酸

などを添加した後、加熱して凝固する方法。

(ロ) 乳化剤としてアニオン系および／またはカチオン系界面活性剤およびノニオン系界面活性剤を用いて乳化重合を行った後、金属を含まない電解質あるいは乳化剤として用いたノニオン系界面活性剤よりも低曇点のノニオン系界面活性剤を添加し、次いで加熱して凝固する方法。

(ハ) 乳化剤としてアニオン系および／またはノニオン系界面活性剤を用いて乳化重合を行った後、ノニオン系界面活性剤および金属を含まない電解質を添加し、次いで加熱する方法。

なお、ここで低曇点を有するノニオン系界面活性剤とは、曇点が、通常80℃以下、好ましくは70℃以下のノニオン系界面活性剤であり、具体的には例えばポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーなどが挙げられる。これらの低曇点を有するノニオン系界面活性剤のHLB値が12以下であることが好ましい。

する変性エポキシ組成物を製造する。

第1工程：

成分(a)のラテックスを凝固した後、必要に応じて洗浄して、残存揮発分が5～60重量%の共重合体凝固物を得る。

第2工程：

第1工程で得られた共重合体凝固物を成分(b)に配合、分散する。

第3工程：

第2工程で得られた分散体から上記残存揮発分を除去する。

以下、これら工程を順次説明する。

第1工程における成分(a)のラテックスとしては、共重合体(a)を水性媒体中で乳化重合して製造する場合には、得られる共重合体(a)の水性ラテックスをそのまま使用することができる。また、共重合体(a)を溶液重合によって製造する場合には、得られる共重合体溶液に水性媒体、乳化剤などを添加した後攪拌などによって転相させ、得られた水性ラテックスを使用すればよい。

上記において低曇点を有するノニオン系界面活性剤の使用量は、通常、共重合体(a)100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは1～15重量部である。

本発明における共重合体(a)は、上記乳化重合の他に、懸濁重合、溶液重合などにより製造することもできる。例えば、溶液重合の場合、(1)モノマー(1)以外のモノマーまたはモノマー(1)を含まないモノマー混合物を用いて溶液重合を行い、得られた重合体または共重合体溶液を乳化剤を含む水中に分散させてラテックス状とした後、モノマー(1)、ラジカル重合開始剤などを添加して上記重合体または共重合体を架橋させる方法、(2)溶液重合によって得られる重合体または共重合体が官能基を有する場合には、該官能基と反応可能な反応基を分子中に2個以上含有する化合物を添加、反応させて上記重合体または共重合体を架橋させる方法などによって製造することができる。

本発明の方法によれば、上記成分(a)を次の3工程をへて成分(b)に配合、分散して目的と

そのほか、共重合体(a)をそのラテックス、分散液または溶液から凝固または脱溶剤により事前に分離した場合、あるいは市販の共重合体を使用する場合、その共重合体(a)を適当な溶剤に溶解または分散した後、上記溶液重合の場合と同様にして、転相させて得られる水性ラテックスを使用することもできる。

上記水性ラテックスの凝固方法には、特に制限はなく、通常の方法、例えば(1)凝固剤を添加する方法、(2)有機溶剤を添加する方法などによって行うことができる。

凝固剤を添加する方法(1)において使用できる凝固剤の例としては、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウムなどの多価金属塩、塩化ナトリウム、硫酸などを挙げることができる。有機溶剤を添加する方法(2)において使用できる有機溶剤の例としては、メタノール、エタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどの水溶性有機溶剤などを挙げることができる。

そのほか、ノニオン系界面活性剤を乳化重合時および／または凝固時に用いる方法として例示した、前記(イ)、(ロ)または(ハ)の方法によって凝固させてもよい。この場合の加熱の一方法として、スチームを吹き込むこともできる。

このようにして得られる共重合体凝固物は、必要に応じて水などで洗浄した後、揮発分を5～60重量%に調整する。

共重合体凝固物を、例えば水性媒体中の乳化重合によって得られるラテックスの凝固によって得る場合、この共重合体凝固物にはラテックス中の乳化剤、イオン性不純物などが含有されているため、そのまま使用するとエポキシ組成物中に混入して、組成物の接着性、金属腐食性、保存安定性などに悪影響をおよぼすことから、水などで洗浄してこれら不純物を除去するのが好ましい。

すなわち、本発明の特徴の一つは、洗浄工程を設けて共重合体凝固物を水などで洗浄すれば、乳化剤、イオン性不純物などが著しく減少された、ひいては接着性、金属腐食性、保存安定性のほか

程における共重合体凝固物の成分(b)への分散が良好でなく、成分(a)が成分(b)中に粒子状に均一に分散された変性エポキシ組成物を得ることができない。一方、残存揮発分が60重量%を超えると第3工程における揮発分の除去が煩雑になって好ましくない。

すなわち、本発明の他の特徴は、上記共重合体凝固物中の残存揮発分を上記の特定の範囲に調整することによって、成分(a)が成分(b)中に粒子状に極めて均一に分散された変性エポキシ組成物を得ることができることである。

残存揮発分の上記範囲内への調整方法には特に制限はなく、通常の方法、例えば遠心脱水などによって調整することができる。

第2工程においては、上記第1工程で得られた、残存揮発分が5～60重量%の共重合体凝固物を必要により粉砕した後、成分(b)に配合して、分散させる。

上記共重合体凝固物を成分(b)に分散させるには、例えばホモミキサー、ラインホモミキサー、

耐衝撃性、耐熱性、電気絶縁性などの性質に優れたエポキシ組成物を得ることができることである。

なお、特に変性エポキシ組成物の貯蔵安定性を向上させ、金属腐食性および電気絶縁性を小さくする目的でアルカリ金属、塩素イオンなどのイオン性不純物を低減させるためには、共重合体(a)のラテックスの製造を少なくとも1種の非イオン性界面活性剤を乳化剤として用い、かつ得られる共重合体(a)のラテックスを加温によって凝固させる方法を用いるのが好ましい。

本発明における残存揮発分とは、例えば乳化重合に使用した水性媒体(通常、水)、凝固の際の加熱に使用したスチームからの水、凝固の際に使用した有機溶剤など共重合体凝固物に残存するものを総称する。本発明においては、この残存揮発分が共重合体凝固物の5～60重量%、好ましくは10～50重量%の範囲になるように調整する。

上記残存揮発分が5重量%未満では、例えば共重合体成分(a)のラテックスを真空乾燥して残存揮発分を5重量%未満にしてしまうと、第2工

コロイドミル、カッターグーなどを用い共重合体凝固物と成分(b)とを剪断力下に強制攪拌する方法を用いることができる。

ここで、本発明における共重合体(a)の成分(b)への分散時の粒径は、通常0.02～5 μ m、好ましくは0.03～3 μ m、特に好ましくは0.05～2 μ mである。この粒径が0.02 μ m未満では、得られる組成物の硬化物の耐衝撃性が低下しやすく、一方5 μ mを超えると、得られる組成物の硬化物の強靱性が低下しやすいという問題が生じやすい。

本発明において、成分(b)に対する成分(a)の配合量は、成分(b)100重量部に対して、通常1～100重量部、好ましくは1～50重量部、特に好ましくは2～30重量部である。成分(a)の配合量が1重量部未満では、耐衝撃性、成形収縮性などの効果が発揮されにくく、100重量部を超えると成分(b)の特性である体積抵抗率が損なわれやすい。

第3工程では、上記第2工程で得られた組成物

から残存揮発分を除去して目的とする変性エポキシ組成物を製造する。最終の変性エポキシ組成物の残存揮発分は0.3重量%以下、好ましくは0.1重量%以下にするのがよい。

上記残存揮発分の除去方法については、特に制限はなく、通常の真空乾燥などによって除去することができる。

本発明の方法によって得られる変性エポキシ組成物において、分散している共重合体(a)中の官能基がカルボキシル基である場合には、通常、硬化剤などによる硬化に先立ち、該分散粒子表面のカルボキシル基をエポキシ化合物と予め反応させておく予備反応を行うことが好ましい。この予備反応は、無触媒またはトリフェニルホスフィン、ホスホニウムハライド、トリエタノールアミン、アセチルアセトナートのクロム錯体、ジシロプロピルサリチル酸クロム、テトラエチルアンモニウムクロライド、トリイソアミルアミン、トリブチルアミン、トリスジメチルアミノメチルフェノールなどの触媒の存在下に、室温～200℃程度の

加熱による数時間程度の反応によって行うことができる。

本発明による変性エポキシ組成物には、必要に応じて添加剤、例えばシリカ、クレー、石コウ、炭酸カルシウム、石英粉、カオリン、マイカ、ケイ酸ナトリウム、タルク、ケイ酸カルシウム、チタン化合物、アンチモン化合物などの充填剤、顔料および老化防止剤を配合することが可能である。

(実施例)

以下、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。なお、「部」および「%」は重量基準である。

実施例1

(1) 共重合体ラテックスの製造

下記に示す処方によりオートクレーブ中で20℃にて重合を行い共重合体(1)～(6)を得た。

モノマー(注)	100部
水	250部
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.1～1.8部

第三級ドデシルメルカブタン

0.45部

過硫酸カリウム 0.15部

シアノエチル化ジエタノールアミン

0.15部

水酸化カリウム 0.10部

(注) このモノマー量は、重合後に表1に示す組成となるようなモノマー(I)、(II)および(III)の総量を表す。(以下余白)

表1

共重合体	1	2	3	4	5	6
共重合体の組成(結合量、部)						
モノマー(I)						
ジビニルベンゼン	2	2	5		2	
エチレングリコールジメタクリレート				6		
モノマー(II)						
ブタジエン	67	66	69		35	68
アクリロニトリル	25	24	20		25	26
n-ブチルアクリレート				86	32	
モノマー(III)						
メタクリル酸	6		6	8	6	6
グリシジルメタクリレート		8				
共重合体のゲル含量(重量%)	82	87	92	89	64	0
共重合体のムーニー粘度 ML ₁₊₁ (100℃)	67	61	71	41	50	58

● 共重合体(6)は比較例3の共重合体

次いで、重合転化率が70%に達した後、モノマー総量の100部当り0.2部のヒドロキシアルミン硫酸塩を添加し重合を停止させた。続いて、水蒸気蒸留により、未反応モノマーを除去し、共重合体(1)~(5)のラテックスを得た。

(2) 変性エポキシ組成物の製造

〔第1工程〕

上記(1)で得られた共重合体(1)のラテックスに、共重合体100部当り老化防止剤としてアルキル化フェノール1部を添加し、塩化カルシウム水溶液で凝固した。得られた共重合体凝固物に遠心脱水処理を施し、含水量(残存揮発分)約40%まで脱水した。

なお、表1中のゲル含量は、上記の凝固後の共重合体を水洗した後、50℃で真空乾燥により得られた共重合体凝固物1gをメチルエチルケトン100ml中に入れ室温で24時間静置後不溶分の重量を測定したものである。

〔第2工程〕

この共重合体凝固物を表2に示す割合でエピコ

厚さ1.6mmの冷間圧延鋼板を#240サンドペーパーで研磨し、トリクロロエチレンで洗浄脱脂したものであり、また接着剤の硬化は、140℃で1時間にわたる加熱により行った。

(イ) 引張剪断強度

JIS-K6850の方法に準ずる。なお、この試験における引張強度は5mm/分である。

(ロ) T型剝離強度

JIS-K5854の方法に準ずる。なお、この試験における引張速度は50mm/分である。

なお、(イ)および(ロ)の強度の測定は23℃で行った。但し、(イ)の引張剪断強度については80℃でも測定した。結果を表2に示す。

(3-2) 衝撃試験

(3)で得られた変性エポキシ組成物を接着剤として用いタテ100mm×ヨコ25mm×3.2mmの冷間圧延鋼板を#240サンドペーパーで研磨し、トリクロロエチレンで洗浄脱脂したものを被接着剤として25mm×25mmの接着面積で(3-1)と同様に接着し硬化した。得られた

ート828(商品名、油化シェルエポキシ(株)製エポキシ樹脂)に投入し、60℃に加熱下、特殊機化工業(株)製の剪断攪拌混合機「ホモディスパー」にて20分間混合して、共重合体凝固物をエポキシ樹脂に分散した。

〔第3工程〕

上記混合物を70℃で真空乾燥を行い水分(残存揮発分)を除去して目的とする変性エポキシ組成物を得た。この組成物は、半透明で、液状であり、200メッシュの金網でろ過したが、未分散の共重合体凝固物は全く認められなかった。

(3) 変性エポキシ組成物の硬化物に関する特性試験

上記(2)で得られた変性エポキシ組成物にさらに、表2に示す配合にしたがい、硬化剤および充填剤を混合した。

(3-1) 接着性試験

(3)で得られた変性エポキシ組成物を接着剤として用い、以下の接着性に関する特性試験を行った。なお、この試験において用いた被接着材は、

接着試験片はデュボン式衝撃試験機を用い、23℃にて500g重りを80cmの高さから落下させ接着部が破壊に到るまでの回数を測定した。結果を表2に示す。

(3-3) 共重合体の粒径の測定

上記(2)で得られた、共重合体(1)のラテックスを用いて調製した変性エポキシ組成物100部とトリエチレントトラミン10部とを混合し、(i)室温にて7日間、(ii)140℃にて1時間の2条件で硬化を行った。硬化物をマイクロトームを用い超薄切片を作成し、オスミウムで染色後、透過型電子顕微鏡にて共重合体の分散状態を観察した。

また、共重合体(1)のラテックスの粒径を日科機(株)製のコールターサブマイクロ粒子アナライザー(モデルN-4)にて観察した。その結果、(i)室温×7日間の硬化物、(ii)140℃×1時間の硬化物、および(iii)共重合体(1)のラテックスの粒径ともすべて0.05μmで一致していた。

上記結果から、上記(i)および(ii)の硬化物とも

共重合体粒子間の距離にもばらつきがなく、共重合体粒子は良好な分散状態にあることが判明した。

実施例 2 ～ 8

実施例 1 で得られた共重合体(1)～(5)のラテックスを用い、実施例 1 と同様にして表 2 に示す処方の変性エポキシ組成物を製造し、その硬化物の性能を評価した。結果を表 2 に示す。

比較例 1

共重合体凝固物を分散することなくエポキシ樹脂のみを使用した以外は実施例 1 と同様にして硬化物の性能を評価した。結果を表 2 に示す。

比較例 2

共重合体成分 (a) として両末端カルボキシ液状アクリロニトリル・ブタジエンゴム (NBR) を表 2 に示す割合で配合した以外は実施例 1 と同様にして硬化物の性能を評価した。結果を表 2 に示す。

比較例 3

実施例 1 で得られた部分架橋していない線状の共重合体(6)を表 2 に示す割合で配合して、分散を

試みたが全く分散せず、ゲル状となってしまった。

比較例 4

実施例 1 (2) の第 1 工程において、共重合体(1)を凝固した後、50℃にて真空乾燥し水含量(残存揮発分)を0.3重量%とした共重合体凝固物を実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂への分散を試みたが、1時間以上攪拌しても大きな塊が残っており、ろ過すると200メッシュの金網上に未分散のゴム状塊が大量に残っていた。結果を表 4 に示す。

この結果から、共重合体凝固物中の残存揮発分が少なすぎると良好な分散を達成できないことが理解される。(以下余白)

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
変性エポキシ組成物										
エビコート828(*5)	90	80	90	90	90	90	100	90	90	90
共重合体 No.	1	1	2	3	4	5	—	CTBN(*2)	6	1
使用量(部)	10	20	10	10	10	10	—	10	10	10
共重合体凝固物中の水分(%)	30	30	26	32	40	15	—	—	35	0.3
硬化剤(*1)使用量(部)	72	64	72	72	72	72	80	72	72	
引張剪断強度 (kg/cm ²)										
23℃	292	229	280	299	222	241	210	230	(*4)	(*6)
80℃	171	130	163	182	123	155	180	102		
T型剥離強度 (kg/25mm)										
23℃	20	28	18	15	20	21	2	13	(*4)	(*6)
衝撃試験 (回)										
23℃	15, 20, 21, >30, >30	すべて >30	19, 19, 28, >30, >30	9, 12, 22 >23, >30	26, 28, >30 >30, >30	18, 19, 20 29, >30	2, 2, 2, 3, 6			

(*1) 旭電化(株)製アデカハードナーEH-220 100部、炭酸カルシウム95部、アエロジル#200 5部の混合物

(*2) CTBN B.F. グッドリッチ社製 HycarCTBN 1300×13 両末端カルボキシ液状NBR

(*3) エビコート828とCTBNとをトリフェニルホスフィンを触媒として150℃×1時間の予備反応を行った。

(*4) 共重合体がエポキシ樹脂に分散せず、ゲル化したため評価できなかった。

(*5) エビコート828 油化シェールエポキシ(株)製 ビスフェノールA系エポキシ化合物 (エポキシ当量184~194)

(*6) 分散不良で大きな塊が残り、評価できなかった。

実施例7

(1) 共重合体の製造

下記組成:

ブタジエン	61部
アクリロニトリル	30部
メタクリロニトリル	3部
ジビニルベンゼン	1.5部

の共重合体になるようにモノマーを使用し、下記処方によりオートクレープ中で50℃で乳化重合を行った。

水 220部

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

(花王(株)製エマルゲン120)

5部

ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸カリウム

0.5部

過硫酸アンモニウム 0.25部

重合転化率が60%に達した時点でメタクリル酸3部、ジビニルベンゼン1.5部を添加して重合

とを配合して変性エポキシ組成物を調製した。

(3) エポキシ組成物の硬化物に関する特性試験

上記(2)で得られた変性エポキシ組成物について、接着性試験、衝撃試験および金属腐食性試験を行った。なお、接着性試験と衝撃試験とは実施例1と同様に行い、金属腐食性試験は次のようにして行った。

エポキシ組成物を140℃で1時間加熱、硬化して成形板を得た。一方、厚さ2mmの鋼板(JIS-H3100)を30mm×30mmに切取り、100メッシュの研磨紙で十分みがいた後脱脂した。この鋼板を上記成形板上にのせ300mlの標本ビンの中にいれ、24時間放置した。その後、鋼板を取り出し、腐食の度合を目視で観察した。結果を表3に示す。

実施例8

共重合体として表1に示す共重合体(1)を用いた以外は実施例7と同様にして変性エポキシ組成物を調製し、その性能を評価した。結果を表3に示

反応を継続し、重合転化率が90%に達した後ヒドロキシルアミン硫酸塩0.2部を添加し、重合を停止した。重合停止後、70℃にて水蒸気蒸留を行い未反応モノマーを回収した。次に、老化防止剤としてアルキル化フェノール2部を添加し、次いで硫酸アンモニウム15部を10%水溶液として添加した後、スチームをラテックス中に吹き込み90℃以上に加温してラテックスを凝固した。

得られた共重合体(共重合体(7))凝固物を水洗し、含水量(残存揮発分)30%の共重合体凝固物を得た。

(2) 変性エポキシ組成物の製造

上記(1)で得られた共重合体凝固物20部をエポキシ化合物ELA-128(商品名、住友化学工業(株)製エポキシ樹脂)100部に配合し、以下実施例1と同様に分散処理して変性エポキシ組成物を製造した。

この変性エポキシ組成物に、エポキシ化合物100部当たり100部の充填剤としてのシリカ粉末と15部の硬化剤としてのジエチレントリアミン

す。

表3

実施例	7	8
共重合体 No.	(7)	(1)
含水量(%)	30	30
引張剪断強度(kg/cm ²)		
23℃	282	233
80℃	165	128
T型剥離強度(kg/25mm)	20	26
衝撃試験(回)	13、18、 >30、 >30、 >30	すべて >30
金属腐食性(目視)	変化ナシ	多少 変化アリ

実施例9

(1) ラテックスの製造

エチレン-プロピレンゴム (EPR) JSR
EP11 (商品名、日本合成ゴム (株) 製、ムー
ニー粘度 $M_L(100^\circ\text{C}) = 40$) と、このE
PR 100部当り 1.2部の無水マレイン酸と0.
05部のクメンハイドロパーオキサイドとを予め
120~140℃に予熱した密閉型パンバリーミ
キサー中に移し、180℃で5分間混練した。

得られた無水マレイン酸変性EPRをトルエン
に溶解して10%トルエン溶液とした。このトル
エン溶液100部に過酸化ベンゾイル0.15部お
よびポリオキシエチレンデシルエーテル (花王
(株) 製エマルゲン120) 1部とを溶解し、こ
の溶液にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム
の0.5%水溶液100部を徐々に添加しながら、
50℃にて特殊機化工業 (株) 製剪断攪拌混合機
「ホモディスパー」を用いて攪拌を行い、転相に
より無水マレイン酸変性EPRのラテックスを得
た。次いで、常圧下に水蒸気蒸留を行い、トルエ
ンを除去した。さらに、90℃にて8時間保持し
て架橋反応を完結させた。

ジシアングリアミド	5部
3-(p-クロロフェニル)-	
1,1-ジメチル	3部

充填剤

無水ケイ酸「エアロジル」	
(塩野義製薬 (株) 製)	80部

(4) 接着剤組成物の評価

上記(3)で得られた接着剤組成物を用いて圧
延銅板 (厚さ1.6mm、トリクレンで洗浄脱脂し
たもの) 同士を接着し、引張剪断接着強度をJIS-K6850 (引張速度5mm/分) に準じて、
またT型剝離接着強度をJIS-K6854 (引
張速度50mm/分) に準じて測定した。

なお、接着剤の硬化条件は150℃×30分間
とした。

体積固有抵抗値は16008Aセル (横河ヒュ
レット・バックード (株) 製) に試料をはさみ、
TR-84M電気抵抗試験機 (タケダ理研 (株)
製) により測定した。

結果を表4に示す。

(2) 変性エポキシ組成物の製造

[第1工程]

架橋反応の完結後、ラテックスをメタノール中
に投入して凝固させ、得られた共重合体凝固物に
遠心脱水処理を施し残存揮発分 (水+メタノール)
30%まで脱水した。

[第2工程]

この共重合体凝固物を実施例1で使用したと同
じエポキシ化合物 (エピコート828) 100部
当り5部の割合で配合し、実施例1と同様にして
分散した。

[第3工程]

分散体を減圧下70℃で乾燥して水とメタノー
ルとを除去し、変性エポキシ組成物を得た。

(3) 接着剤組成物の製造

上記(2)で得られた変性エポキシ組成物を用
い、下記処方の接着剤組成物を製造した。

エポキシ化合物	100部
変性EPR	5部
硬化剤	

実施例1と同様に透過型電子顕微鏡にて分散状
態を観察したところ、粒径が約2μmの均一な分
散が確認された。

比較例5

変性EPRを使用しなかった以外は実施例9と
同様にして接着剤組成物を調製し、その性能を評
価した。結果を表4に示す。(以下余白)

表 4

	実施例 9	比較例 5
変性 E P R の 使用量 (部)	5	—
凝固物の 水含量 (%)	35	—
接着特性		
剪断強度 (kgf/cm ²)	130	180
T型剥離強度 (kgf/inch)	8	0
体積固有抵抗 値 (Ω·cm) ($\times 10^{15}$)	8.8	12.0

表 4 の結果から、共重合体 (b) で変性すると剥離強度が著しく大きくなることが理解される。

(発明の効果)

覆剤、接着剤、電着塗装剤、ライニング剤、シーリング剤、その他各種成形材料として有効に使用することができる。

(4) 本発明の方法によれば、特に、エポキシ基を有する化合物に非相溶性のゴム状共重合体粒子をエポキシ化合物中に再現性よく分散させることができる。

本発明の主たる効果を挙げれば次の通りである。

(1) 本発明の方法によればゴム状共重合体をエポキシ化合物中に粒子状に極めて均一に分散することができる。

(2) 本発明の方法において、ゴム状共重合体の凝固物を洗浄する工程を設けることによって、ゴム状共重合体の製造に付随するアルカリ金属、塩素イオンなどのイオン性不純物を効率よく除去できるので、本発明の方法によれば、これら不純物を実質的に含まない変性エポキシ組成物を製造することができる。

(3) 本発明の方法によって得られる変性エポキシ組成物においては、ゴム状共重合体がエポキシ樹脂中に粒子状に均一に分散され、イオン性不純物などを実質的に含まれていないことから、この変性エポキシ組成物の硬化物は、機械的強度、耐熱性などのエポキシ樹脂の優れた特徴のほか、剥離強度、耐衝撃性などの強靱性を有している。

従って、本発明の方法によって得られる変性エポキシ組成物は、半導体の封止剤、電子部品の被

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士 中居雄三

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.